Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Marburg.
Direktor: Prof. Dr. Seidel.

Über das Dreistoffsystem Gold-Silber-Zinn.

Auszug
aus der
Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
in der
Zahnheilkunde
der
Hohen medizinischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

R. Kromminga
Zahnarzt in Dresden.

Angenommen von der medizinischen Fakultät Marburg am 28. 6. 1922.
Referent: Prof. Dr. Seidel.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

MARBURG
Buchdruckerei Julius Mutz
1922.

In dem mit Recht so verbreiteten zahnärztlichen Füllungsmaterial, dem sogenannten Goldamalgam, sind die Hauptbestandteile Gold, Silber und Zinn (ersteres ist stets in nur geringen Mengen vorhanden), wohl einzeln und paarweise erforscht, aber es ist bisher noch nichts über das Verhalten der drei Metalle zueinander im Dreistoffsystem in der Literatur zu finden. Letzteres war der Zweck vorliegender Arbeit im allgemeinen Interesse, besonders aber, um es für uns Zahnärzte auswerten zu können, nicht allein, um die bisher gebräuchlichen Produkte zu verbessern, sondern um aus wirtschaftlichen Gründen das teure Gold womöglich durch ein anderes Metall zu ersetzen.

Die genaue Kenntnis der drei Zweistoffsysteme Gold-Silber, Gold-Zinn, Silber-Zinn ließ gewisse Schlüsse auf das Verhalten der drei Stoffe im ternären System zu, die nach der Literatur auch einigermaßen richtig sein können, aber gleichzeitig findet man in der Literatur immer wieder erwähnt, das durch Hinzutreten eines dritten Komponenten manchmal Erscheinungen auftreten, mit denen man zunächst nicht rechnen kann. Sind aber, wie in diesem Fall, zwei oder mehrere Komponenten Edelmetalle, so sollen nach der Literatur die ausfallenden Erscheinungen nicht so häufig sein.

Von unserer dritten Komponente, dem Zinn (Sn) dagegen ist bekannt, daß es sehr gut zur Bildung von Verbindungen neigt und daß durch sein Hinzutreten alle Systeme verwickelter werden.

Bei unseren Untersuchungen wurde ausgegangen von Legierungen, in denen die beiden Komponenten Silber und Zinn immer im gleichen Verhältnis vorhanden waren und nur die Menge des Goldes geändert wurde, einmal um dadurch das umfangreiche Gebiet einzuschränken, das andere Mal, weil in dem sogenannten Goldamalgam Silber und Zinn immer im ungefähr gleichen Verhältnis vorhanden sind.

Da nach der Literatur und Erfahrung die Vorbehandlung großen Einfluß auf die Eigenschaften der Legierung hat und es darauf ankam, diese möglichst gleichmäßig und einfach zu gestalten, um die Fehlerquellen möglichst einzuschränken, so wurde die im elektrischen Ofen langsam abgekühlte Schmelze gewählt.

Untersucht wurden Sp. G. und Härte und mit der thermischen Analyse und mikrophotographischen Gefügebildern beschlossen.

Spezifisches Gewicht.

Nach den Literaturangaben über die Berechnung der Sp. G. im binären System durfte angenommen werden, daß im ternären System Au Ag Sn die Sp. G. theoretisch einigermaßen genau berechnet werden konnten.

Die Resultate der durch Auftriebmethode gefundenen Werte und die unter Zugrundelegung der Sp. G. von Au 19,32, von Ag 50 Sn 50 8,90 errechneten Werte stimmten sehr genau überein, und bestätigten somit die im binären System gemachten Erfahrungen. Das Sp. G. von Ag 50 Sn 50 wurde errechnet aus Sp. G. von Ag_3 Sn mit 9,85 und Sn 7,29.

Die Kurve der Sp. G. fällt vom reinen Gold 19,32 gleichmäßig bis zur goldfreien Silber-Zinn-Legierung 50 : 50 auf 8,90 ab. Nach dem Verlauf dieser Kurve konnte angenommen werden, daß keine neuen Verbindungen bei diesen Legierungen auftreten.

Härte.

Analog der Untersuchung der Sp. G. wurde auch die Härteprobe durchgeführt, und zwar die Kugeldruckprobe nach Brinell, bei der durch eine gehärtete Stahlkugel von entsprechendem Durchmesser, welche durch Gewichte am einarmigen Hebel belastet wird, auf dem Untersuchungsstück ein kreisförmiger Eindruck hervorgerufen wird, den man misst.

Die gefundenen Werte ergaben in der Kurve einen steilen etwas sprunghaften Anstieg vom weichen Feingold bis zu etwa 50 % Gold, und einem ebensolchen Abfall bis zur goldfreien Silber-Zinn-Legierung.

Die verhältnismäßig große Härte der Legierungen — die höchste ist etwa gleich der Härte von ungehärtetem Stahl — ist wohl vor allem der aus dem binären System Au Sn bekannten Verbindung Au Sn zu verdanken. Der genaue Höhepunkt wird etwa zwischen 45 und 50 % Gold liegen.

Thermische Analyse.

Als letztes folgte die thermische Analyse, durch die der Beginn des Schmelzens und des Erstarrens gefunden werden sollte, was aber nicht einwandfrei gelang. Es wurden zunächst die gebräuchlichsten Methoden durch Ablesen der Temperaturen alle 5 - 15 Sek. und nachheriges Eintragen in eine Kurve, und die, mit dem selbstregistrierenden Apparat, vorgenommen, der selbsttätig durch Punkte auf einem fortlaufenden Papiersteifen die Kurve zeichnet. Beide ergaben wohl zweifelsfreie Haltepunkte, der Beginn und das Ende des Schmelzens und Erstarrens konnte aber nicht einwandfrei daraus ermittelt werden.

Diese Misserfolge führten am Schluss der Arbeit zu zwei Versuchen mit der Differentialmethode und dem Saladin-Apparat, bei welchem die Resultate selbst registrierend auf einer photographischen Platte festgehalten werden. Vor allem das Resultat des zweiten Versuches berechtigt zu der Annahme, daß man nach einiger Vervollkommung auf diesem Wege das Ziel erreichen kann.

Mikroskopische Bilder.

Eng verbunden mit der thermischen Analyse ist die Herstellung der Schliffe, zwecks mikrophotographischer Aufnahme. Die Gefügebilder sämtlicher Legierungen zeigen gemeinsam die Kristallsaigerungen, die durch längeres Ausglühen verschwinden, wie der Versuch mit mehreren Schmelzen am Schlusse der Arbeit bewies, bei welchem die Schmelzen 22 Stunden lang auf 580^0 gehalten wurden.

Mit diesen Saigerungen muß der Zahnarzt bei den von ihm verwendeten Metallegierungen stark rechnen, beruht doch z. B. das unangenehme Verfärben einer 20 Karat Goldbrücke meistens nicht auf niedrigeren Karat, sondern auf nicht genügend ausgeglichener, heterogener Legierung, die man durch Ausglühen homogen machen kann.

Die Gefügebilder berechtigen für die Legierungen über 50$^0/_0$ Au zu der Annahme, daß sich primär Alpha-Mischkristalle (aus Ag Au Sn) ausscheiden und danach ein zweifaches Eutektikum aus diesen Alpha-Kristallen und der Verbindung Au Sn, und daß ein ternäres Eutektikum nicht auftritt. Bei niedrigen Goldgehalten konnte letzteres nicht ermittelt werden, man darf bei diesen Legierungen annehmen, daß die Au Sn Legierungen sich sekundär nach Ausscheidung von Ag_3 oder silberreicher Mischkristalle bilden.

Für uns Zahnärzte ist es besonders interessant und belehrend, wie groß schon der Einfluss geringer Prozentgehalte Gold auf die Legierungen ist, wie uns die Legierung 5 : 47, 5 : 47,5 zeigt. Das kleine Gebiet bis zu 5 Gewichtsprozenten Gold wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein, die dann wohl den Höhepunkt des Goldeinflusses bei Legierungen bis zu diesen wenigen Prozenten Au ergeben. Hand in Hand mit anderen Arbeiten über den Einfluss der physikalischen Eigenschaften des Goldes in den Legierungen dürfte man allmählich dem Ziele der gänzlichen Erforschung näherkommen und könnte dann leichter wirtschaftlich besseren Ersatz finden.